

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-154410

(43)Date of publication of application : 24.09.1982

(51)Int.Cl.

D01F 6/62

(21)Application number : 56-035290

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 13.03.1981

(72)Inventor : SAITO ISOO  
FUJIOKA KOTARO  
ARAI HAJIME  
SARUYAMA HIDEO

## (54) POLYETHYLENE TEREPHTHALATE FIBER AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

PURPOSE: High-strength fiber for rubber reinforcement that is made by melt spinning a polymer mainly consisting of ethylene terephthalate units under specific cooling conditions at a certain taking-up speed and by drawing at a specific draw ratio, thus showing remarkably improved fatigue resistance as well as high elasticity and low shrinkage.

CONSTITUTION: A polymer containing more than 90mol% ethylene terephthalate units is melt spun, taken up at a speed of higher than 2Km/min, while the part right under the spinneret is surrounded with a heating or insulation chimney so that the optical birefringence of the fiber satisfies the equation (V is taking- up speed in Km/min). Then, the resultant fiber is drawn 1.4W3.5 times its original length. The fiber product has 100g/d or higher initial tensile resistance, less than 15g/d terminal modulus, less than 8% ratio of dry heat shrinkage/polymer intrinsic viscosity, more than 0.93 fc crystal orientation function, less than 0.92 amorphous molecule orientation, more than 47&angst; crystal size and less than 145&angst; long period.

15X10-4x(22Y-20Y+30)22Xn2  
27X10-4x122Y-20Y150

**LEGAL' STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-154410

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
D 01 F 6/62

識別記号

庁内整理番号  
6768-4L

⑭ 公開 昭和57年(1982)9月24日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 16 頁)

⑮ ポリエチレンテレフタレート系繊維及びその  
製法

株式会社岡崎工場内

⑯ 特 願 昭56-35290

荒井聖

⑰ 出 願 昭56(1981)3月13日

岡崎市矢作町字出口1番地東レ

⑱ 発明者 斎藤義雄

株式会社岡崎工場内

岡崎市矢作町字出口1番地東レ

猿山秀夫

株式会社岡崎工場内

岡崎市矢作町字出口1番地東レ

⑲ 発明者 藤岡幸太郎

株式会社岡崎工場内

岡崎市矢作町字出口1番地東レ

東レ株式会社

⑳ 発明者 藤岡幸太郎

東京都中央区日本橋室町2丁目

岡崎市矢作町字出口1番地東レ

2番地

明 著 書

1. 発明の名称

ポリエチレンテレフタレート系繊維及びその  
製法

くただし上記⑮～⑯の特性的定義は明細  
書本文による。

2. 特許請求の範囲

1. 分子量の全繊返し単位の 9.0 モル% 以上  
がポリエチレンテレフタレート単位である  
ポリマーからなる繊維であつて、下記の特  
性を同時に備えているポリエチレンテレフ  
タレート系繊維。

1) 分子量の全繊返し単位の 9.0 モル% 以  
上がポリエチレンテレフタレート単位で  
あるポリマーを樹脂防歎すること、

2) フルボン酸ナトリウム水溶液

3) 構造紡糸された紡糸糸を固化後のみ  
ホホ糸の引取速度 (v) (cm/min) にして 2  
cm/min 以上で引取ローラーで引取ること、

3) 初期引張強度 M1 は 100 (g/d)

4) 初期引張強度 M1 は 15 (g/d)

5) 初期引張強度 M1 は 10 (g/d)

6) 初期引張強度 M1 は 5 (g/d)

7) 初期引張強度 M1 は 3 (g/d)

8) 初期引張強度 M1 は 2 (g/d)

9) 初期引張強度 M1 は 1 (g/d)

10) 初期引張強度 M1 は 0.5 (g/d)

11) 初期引張強度 M1 は 0.2 (g/d)

12) 初期引張強度 M1 は 0.1 (g/d)

13) 初期引張強度 M1 は 0.05 (g/d)

3. 発明の詳細な説明

14) 初期引張強度 M1 は 0.02 (g/d)

本発明はポリエチレンテレフタレート系繊維、

15) 初期引張強度 M1 は 0.01 (g/d)

特に高弾性率、低収縮率で且つ耐候性が優しく改善されたゴム補強用高強力ポリエチレンテレフタレート系繊維に関するものである。

近年、自動車タイヤ、特に乗用車用タイヤは、タイヤ構造のラジアル化が進み、高速走行時の乗り心地や操縦安定性がすぐれ、且つ燃費節約の為、軽量化することが要求されている。その為タイヤ補強用繊維としては、高強力で、高弾性率且つ低収縮性繊維が強く求められている。

そこで、これまで高弾性率、低収縮性ポリエチレンタイヤコードを製造する方法として例えば特開昭53-58082号公報の方法が提案されている。この方法は、上記特許を踏襲したポリエチレンテレフタレート系繊維の製法として有用な一方ではあるが、前記繊維を糸糸した後、蒸留油処理してから熱処理して溶た処理コードの強力が十分ではない。

例えば、強度が2200のときの強度が68/4示すと想い、この原因は、原糸の強度が若干低く、かつ処理コードの強力利用率の改善

も認められていないのである。一般に前記の強力利用率を向上させるには「ターミナルセジユラス」と称される繊維特性を低下させればよいということがわかっている(特公41-7092号公報、繊維学会誌51(10)685(1975))。ここでターミナルセジユラスとは、繊維の何處一仲度曲線における切断伸長より24%をひいた曲線上における応力の増加分を  $2.4 \times 10^{-3}$  で除した値をいう。これを第1回の曲線上で示す。

しかしながら、上記公知例にはターミナルセジユラスをどのようにして低下させるかについては具体的な図示がない。

そこで、本発明者は高弾性率、低収縮率特性を満足させ、高強力ポリエチレンテレフタレート繊維本体の有用な性能を保持した繊維の開発に努めた結果、繊維プロセスにて繊維特性を抑制することにより、上記のターミナルセジユラスを著しく低下させ、ひいては強力利用率を向上させ、繊維コードの強度を高める目的を

もつて種々検討した結果、本発明に至った。

即ち、上記の目的は、

- ① 分子量の全換算単位の90モル%以上がポリエチレンテレフタレート単位であるポリマーを構成する事と、
- ② 耐酸耐油された筋糸糸を固化後の筋糸糸の引取速度( $v$ )(cm/min)にして2cm/min以上で引抜ローラで引取ること
- ③ 筋糸糸を下の露団気を加熱機または保溫庫で囲み、露団気の温度を、前記引抜ローラーを経た筋糸の横屈折( $\Delta\alpha$ )が下記式を満足するように保つこと

$$1.5 \times 10^{-3} \times (22v^2 - 20v + 30) \geq \Delta\alpha \\ 0.7 \times 10^{-3} \times (7.2v^2 - 10v + 30)$$

及び

- ④ 引取られた筋糸糸を10～5倍に延伸すること

によつて達成される。そしてこの方法によると分子量の全換算単位の90モル%以上がポリエチレンテレフタレート単位であるポリマーか

らなる繊維であつて、下記特性を同時に持つてゐるポリエチレンテレフタレート系繊維が得られる。

- ① 初期引張強度  $N1 \geq 100$  (g/d)
- ② ターミナルセジユラス  $N2 \leq 10$  (g/d)
- ③ 死熱収縮率/ポリマーの固有粘度  $\Delta\alpha/L \leq 8$  (%)
- ④ 強屈折  $\Delta\alpha = 170 \times 10^{-3} \sim 190 \times 10^{-3}$
- ⑤ 結晶化向度  $I_0 \geq 0.93$
- ⑥ 非晶分子屈向度  $F \leq 0.92$
- ⑦ 結晶サイズ  $L_0 \geq 47$  (Å)
- ⑧ 長周期  $L_0 \geq 145$  (Å)

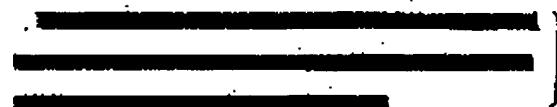
この繊維は、従来の繊維と、特にターミナルセジユラス及び結晶サイズに関して著しく相違する。

更に具体的に本発明並びその方法によつて得られた繊維の特性について以下詳述する。

原料ポリマーは分子量の全換算単位の90モル%以上がポリエチレンテレフタレート構成単位のポリエチレンで、共聚合成分を無換算単位

にして700モル%未満含有していてもよい。ポリエチレンテレフタレート単位と共重合しうる他のエスタル形共聚成分としてはグリュール成分として例えばジエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ヘキサヒドロカルボンリレングリコール類、ジカルボン酸成分としては例えばイソクタル酸、ヘキサヒドロカルボン酸、ビ安息香酸、2-メチル-2-エニル-1,4-ジカルボン酸、アセビン酸、セバレン酸、アセライン酸等が含まれる。

ポリニステルポリマーはロータロロフニノールを使用して2.5%で測定した値より算出した固有粘度が0.65以上、特に0.7以上のが好適である。



水分率0.03.5%以下乾燥した上記ポリエチレンテレフタレートを第2圖く本発明法の工

作様0.8以上であると口金(11)面の温度より高く、例えば1.0℃以上高く、固有粘度が低く、例えば0.6未満の場合、口金(11)面の温度を該面より-5℃の位置まで少なくとも保証する。

加熱筒または保温筒(12)の高さ(l)と内径(D)は、例えば、口金1個につき $l=0.2 \sim 1.0$ 、 $D=0.05 \sim 0.10$ mmであり、且つ、 $l/D=1$ とする。

加熱筒または保温筒(12)の下部には断熱板(図示なし)を介し、または介することなく給油筒(13)を設け、給油ホース(17)は給油される。給油筒(13)の形式としてはユニフロー方式、板状自然吸引又は匣状吹出し方式等があるが、本発明に適した方式は均一冷却しやすい板状自然吸引又は匣状吹出し方式である。冷却筒化された給油ホース(17)は通常の給油装置(14)、即ち給油ロール又はガイド給油装置等によつて油圧が付与されたのち、一对の引取ローラ(4)例えばボルソンロールに掛くか又は一对

粗図のごとく板状給油機(16)で導管給油するが板状給油機としては通常のプレシヤーメタル型給油機及びエクストルーダー型給油機を用いることができる。後者は導管皮ゴムを給油するのに有利である。給油ローラ(11)も通常の導管給油に用いるものを使用しうる。

導管給油された給油ホース(17)は、冷却固化されて引取ローラ(4)で引取られる。引取ローラ(4)での引取速度は2.5m/min以上、好ましくは2.7m/min以上である。2.5m/min未満の引取速度では本発明の意図している特性、特に1.00g/dL以上の初期引張抵抗度を有し、且つ1.5g/dLより低いダイミナルモジュラスが得られない。

本発明法にあつては給油ローラ(11)下の導管(16)の温度も前記速度と組みつて重要である。前記導管とは口金(11)の下面から該迄する加熱筒または保温筒で囲まれる領域をいう。

その温度は融点以上であるがポリマーの固有粘度によつても変化する。固有粘度が高く、例

の片掛けロール(4)に掛けて給油ホースを所定の速度で剥離したのち措取る。

本発明法においては引取ローラ(4)を越した給油ホース(17)の導通抵抗 $\Delta R$ を $1.3 \times 10^{-3} (7.27^2 - 207 + 30) \geq 0.7 \times 10^{-3} (7.27^2 - 207 + 30)$ 、好ましくは $1.2 \times 10^{-3} (7.27^2 - 207 + 30) \geq 0.6 \times 10^{-3} (7.27^2 - 207 + 30)$  ( $T$ : 引取速度 (mm/分)) の範囲にして給油ホース(17)を導管装置(16)によつて引取る。

前記の範囲に導通抵抗を保持せしめるにはポリマーの固有粘度、前記導管の剥離する加熱筒または保温筒の温度及び長さを相互に関連づけて決定する必要がある。

引き取つたボビンは、延伸工程に送られホースの延伸が行なわれる。延伸工程は一般に高強力ポリエチレンテレフタレート糸を得る目的採用される多段延伸方法が好ましいが、半延伸糸は既に比較的高強度が達成されているので、複合延伸倍率は1.8~1.4倍、通常はよりへん5倍でよく、1段延伸法を採用することも可能で

ある。

適当な延伸方法の例は次の通りである。第3図は、2段延伸法を示す工程図で、総合延伸倍率が主として20倍以上のとき、この工程が採用される。未延伸糸ドラム(1)から解説された糸由来糸(未延伸糸)(17')は、ガイド(2)及び張力調整装置(3)を経て第1フィードローラ(4)、第2フィードローラ(5)、第1ドローローラ(6)、延伸(7)、第2ドローローラ(8)によって延伸され張力調整ローラ(9)、ガイド(2')を経て延伸装置(10)で処理される。第1フィードローラ(4')はポリエチレンテレフタレートのガラス転移温度(28)以下の温度、通常は常温となつておき、第2フィードローラ(5')は28~120℃、第1ドローローラ(6')は100~160℃、延伸(7)は160~230℃で、第2ドローローラ(8')は160~230℃に加熱されている。しかしいずれのローラ及び熱板の温度も各々後段階のローラの温度と零しいか、それより低い温度となつておる。張力調整ローラ(9)の温度は230℃以下と

なつておる。

第1フィードローラ(4')と第2フィードローラ(5')間の延伸倍率は、1.0'0~1.0'5で、実質的に延伸が起ららない範囲である。

従つて前記二つのニーラ間を走行する未延伸糸(17')は張力状態にあるから、この状態が保たれれば、第1フィードローラ(4')は適当なテンサーに取扱かえてもよい。

第2フィードローラ(5')と第1ドローローラ(6)との間の延伸倍率は1.2~2.0倍であり、第1ドローローラ(6)と第2ドローローラ(8)との間のそれは、1.2~2.0であり、そして、第2ドローローラ(8)と張力調整ローラ(9)との間では延伸倍率は0.9'5~1.0'5、従つて延伸された糸糸(17'')は若干取縮するか、または延伸される範囲にある。

第4図は総合延伸倍率が20倍以下の場合採用される1段延伸法の工程図である。この工程は比較的簡略化されたプロセスとなる。未延伸ドラム(1)から解説された糸由来糸(17')は、

ガイド(2)、張力調整装置(3)を経た後第1フィードローラ(4')と第2フィードローラ(5')との間で繊維状態に保たれ、第2フィードローラ(5')と第1ドローローラ(6')との間で延伸される。延伸(7)は前記二つのローラ(5')と(6')の間に置かれられている。延伸された糸糸(17'')は第1ドローローラ(6')と張力調整ローラ(9)との間で若干の取縮ないしは延伸が付与される。第1フィードローラ(4')と第2フィードローラ(5')との間の延伸倍率は1.60~1.80、第2フィードローラ(5')と第1ドローローラ(6')との間の延伸倍率は2.0以下、そして第1ドローローラ(6')と張力調整ローラ(9)との間の延伸倍率は0.9'6~1.0'5である。

本発明法においては、第2図で示した方法で紡出糸糸(17)をつくり、これを糸由来糸、第4図の方針で延伸することなく、紡出糸糸を一たん張張らず連続して延伸する、いわゆる直張延伸糸方法で延伸処理とすることも可能である。このプロセスを第5図に示す。

第5図に示す制糸工程と上記第4図に対応した1段延伸工程を連続して行なうプロセスで、総合延伸倍率が20倍以下の場合は有利、かつ合理的なプロセスである。引抜ローラ又は第1フィードローラ(4)の温度はポリエチレンテレフタレート繊維の28以下の温度、通常は常温であり、第2フィードローラ(5)のそれは28~60℃でそして第1ドローローラ(6')は160℃~(ポリニチレンテレフタレートの融点)間の温度であり、通常250℃以下である。第1フィードローラ(4')と第2フィードローラ(5')との間の延伸倍率は1.00~1.05である。第1フィードローラ(4')の温度を第2フィードローラ(5')の温度と同じにして、第1フィードローラ(4')を省略することも可能である。第1フィードローラ(4')と第1ドローローラ(6')間では1.1~2.0倍、第1ドローローラ(6')と張力調整ローラ(9)間では0.9'5~1.0'5倍で紡出糸糸(17)が延伸される。第2フィードローラ(5')と第1ドローローラ(6')との間に過熱蒸気装置

(15) が抜けられている。

この方法では、第1フィードローラと第2フィードローラ回の周面速度は2~6 cm/min、通常2.1~5 cm/minであり、毎張張幅時ににおける張幅速度は4.5 cm/min以上となる。また、この方法の開始にあたつては最初の吊掛けを約4 cm/min程度で行ない、徐々にロール及び搭載速度の速度を上げ、折定のスピードになつたら自動的にボビンを切替えることが可能なよう、自動切替装置を有する織取機が有利である。

かくして得られるガリエナレンテンタレント系試験は、次の特性を有している。

① 初期引張抵抗度 H1 ≈ 100 (g/c)

② ターミナルセグニタス H2 ≈ 15 (g/c)

③ 織取率相率 / ポリマーの固有粘度

$\Delta B/ZV \cdot 5.0$  (g)

④ 張屈折  $\Delta \alpha = 170 \times 10^{-4} \sim 190 \times 10^{-4}$

⑤ 結晶配向度  $\alpha_0 \approx 0.95$

⑥ 分子分子配向度  $\alpha_1 \approx 0.92$

⑦ 相当サイズ  $R \approx 4.7$  (A)

で前記温度で4時間放置し、再び上記条件をかけて測定した長さから次式により算出した。

$$\text{織取率相率} = (L_0 - L_1) / L_0 \times 100 (\%)$$

(ハ-1) 固有粘度  $\eta_0$

オストワルド粘度計を用いてオルソクロロフニノール100 mlに対し試料0.5を溶解した溶液の相対粘度  $\eta_r$  を2.0で測定し、次の近似式によりIVを算出した。

$$IV = 0.0242 \eta_r + 0.2634$$

$$\text{但し } \eta_r = \frac{t \times a}{t_0 \times a_0}$$

t: 溶液の落下時間 (秒)

t<sub>0</sub>: オルソクロロフニノールの落下時間 (秒)

a: 溶液の密度 (g/ml)

a<sub>0</sub>: オルソクロロフニノールの密度 (g/ml)

(ハ) 張屈折  $\Delta \alpha$

ニコン(株)製 PDS 型偏光顕微鏡を用い、D 線

セ光線とし、通常のペレクタクンベンセーター法によつて求めた。

⑧ 長周期 LD ≈ 145 (A)

なお前記①~④の特性の測定及び測定法は次のとおりである。

(イ) 初期引張抵抗度 H1

JIS B-1-1017 の定義による。荷重-伸長曲線は次の条件で測定して得られたものである。

試料を織状にとり、2.0℃、6.5%RHに温調された部屋で2.4時間放置後、"テンショング UTM-4"型引張試験機(引張ゴールドワイン製)を用い、試験速度5.0 cm/minで測定した。

(ロ) テーミナルセグニタス H2

この定義は前記したとおりである。荷重-伸長曲線は初期引張抵抗度 H1 の頂と同じである。

(ハ-1) 織取率相率  $\Delta B$

試料を織状にとり、2.0℃、6.5%RHの温調室に2.4時間以上放置したのも、試料の(1.8/4)に相当する荷重をかけて測定された長さのの試料を、織強力計で15.0℃のオープン中に3.0分放置したのも、オープンから取り出し

て前記温度で4時間放置し、再び上記条件を

かけて測定した長さから次式により算出した。

織取率相率の測定値の  $\Delta B$  として (0.10) (1.00) 等の織幅率のゲバイ横上に沿つた強度分布曲線の半価帯  $\Delta B$  から次式を用いて求めた。但し (0.10) と (1.00) から求めた値の平均値とする。

$$\Delta B = \frac{180^\circ - R^\circ}{100^\circ}$$

(ハ) 分子分子配向度  $\alpha_1$

試料を紫光用 "Nikonpor ETS" の 1.2% 水溶液中に5.5℃、5時間浸漬し、充分洗浄したのち風乾して測定試料とした。日本分光工業(株)製 D-04-1 偏光度計を用い、周波数 5.65 nm、偏光波長 4.20 nm で偏光度の相対強度を測定し、次式により求めた。

$$\bar{D} = 1 - \frac{B}{A}$$

但し A: 偏光度方向の偏光度の相対強度

B: 織縫軸と直角方向の

## (X線回折)

屈光電極斜度角と縦及び小角X線散乱強度を用いて  $\tan \alpha$  を基準として測定した。

## (II) 組成サイズ D

見かけの組成サイズを標準走査の (010) (100) 強度分担曲線の半価巾  $\beta'$  より Scherrer の次式を用いて求めた。

$$D = \frac{\pi}{\beta' \cdot 0.930}$$

但し  $\chi = \text{Scherrer の定数} (\chi=1 \text{とした})$

→ 斜度成長 ( $= 154.13 \text{ } \mu$ ) ;

$\alpha$  = 回折角 ( $35.688 \text{ 角 } 3^\circ$ )

$\beta$  = 半価巾 ( $\beta' = \beta'' + \beta'''$ ) ラジアン

$\beta''$  = 実測半価巾

$\beta'''$  = 誤差補正 (完全結晶の半価巾)

(0.01599 ラジアン)

(0.01599 ラジアン)

## 6.4 製造用 LP

小角X線写真フィルム上のイオウ干渉の織維軸方向の干涉間隔 ( $\lambda/2 = 1.0 \text{ } \mu$ ) からカメラ半径 ( $R = 1.0 \text{ } \mu$ ) 製品の延伸率より織維角 ( $2\theta$ ) を求め Bragg の式より延伸率  $LP (R)$  を求めた。

上記特性をもつ本発明のポリエチレンテレフタレート織維は、特に自動車用タイヤの補強織維として次の特徴を有し、すぐれた性能を発揮する。

本発明のポリエチレンテレフタレート系織維は初期引張強度が  $1.0 \text{ } \text{kg}/\text{d}/\text{tex}$  以上と高い一方、織維の切削强度の弹性率 (ターミナルモジュラス) が著しく低いことを特徴とする。

通常のプロセスで得られるポリエチレンテレフタレート織維の低いターミナルモジュラスは延伸倍率を下げることで得られるが、このような方法で得られた低いターミナルモジュラスを有する織維は初期引張強度も低い (第1図) で示す。」。本発明の織維は通常のポリエチレンテレフタレート織維とはほぼ同等の初期引張強度

抗張を有し、且つ著しく低いターミナルモジュラスを有する。

そのため、本発明の織維を組みし被着剤處理及び熱処理工程を経た船用コードの強力利用率が高くなる。

乾燥収縮率はポリマの重合度依存性があり、低重合度ポリマからなる織維の収縮率が低い。しかしポリマ重合度をあげることはポリエチレン織維の多くの性能例えば強度及び耐疲労性の大巾ながら下を伴なうので、重合度を下げずに乾燥収縮率を下げる必要である。そこで重合度効果を活用する為、乾燥収縮率を重合度の近似としての固有粘度 ( $\eta_{sp}$ ) で示した値  $\eta_{sp} \times (1.00 \text{ } \text{C}, R)$  で整理することにより本発明のポリエチレンテレフタレート系織維の乾燥収縮率化効果を明らかにした。

式に織維強度特性であるが、通常の織維に比較して横屈折、非晶分子密度が低いが、織品配向はほぼ同等である。結晶化度は高く、結晶のタテラルサイズは大きいが屈折角は短かい。

このような織維構造は、ゴム帶強用織維として從来から高強度化を志向してきたものとは異しく異なる。

本発明のポリエチレンテレフタレート系織維化族ではむしろ結晶はラテラル方向に成長し、結晶間の非晶分子鎖は屈折し、結晶、非晶部それぞれが安定構造を有し、二相構造化が顯著である。

このような織維構造の二相構造を更に強化して、その特性を応用したものとしては例えば R.L. Cannon らによつて J. Polymer Sci., Macromolecular Reviews 11 209~276 (76) によつて紹介されているニタステラフタードファイバーがある。

本発明者は補強用ポリエチレンテレフタレート織織として、十分な強力を保持しつつ、低収縮率、高弾性率特性、高耐疲労性を有する為、ハードエラスティックファイバー構造の安定な織品及び非晶の二相構造が実現することに注目し、基本的な織維構造形成手法を導入する

ことによつて新しいプロセスの開発に務め、本発明が得るに至つた。

次に本発明に係る繊維をたとえばダイヤコードに用いた場合の特徴について述べる。熱処理をダイヤコードにする場合、繊維とダイヤのゴム組成物との接着性を付与するため接着剤のゲルアップ処理がなされる。この処理を経て得られる、いわゆる熱処理コードの弹性率はダイヤコード処理工程でストレッチ率を上げる方法でも、みかけ上アップさせることもできるが、この方法では収縮率のアップを伴ない、結局、実際のダイヤ中での弹性率は低くなるのでこの方法は効果がなかつた。そこで本発明では熱処理コードの固有の収縮率、弹性率特性をあらわす方法として処理コードを 160℃、60 分間熱処理したのちの中間伸度  $\Delta E$  (160℃, R) をもつて示すこととした。

又熱処理コードの中間伸度  $\Delta E$  (160℃, R) はポリエチレンテレフタレートの直合度を固有強度にも依存する。そこで直合度の

結果を指出して本発明の効果を示す方法として、熱処理コードの中間伸度をそれぞれの繊維の固有強度 (E<sub>0</sub>) で除した値をもつて表わした。

本発明の熱処理コードは、ゴムダイヤ中のサ法安定性がよく、又高弹性率であるが、更に耐久性が抜群にすぐれているという特徴も有する。結晶部、非晶部それが安定な繊維構造からなる為、ダイヤ走行時にうける圧縮伸長の繰り返し、複数に対して耐久性がすぐれており、例えばグッドイヤーマロリー・ファティグ・テストを行なうと従来糸の 3~4 倍の疲労寿命を示す。又供試チューブは従来コードよりも約 1.0~1.6 倍熱強度が低いことを見出した。このことは、ダイヤ中においてダイヤコードが受けける化学的劣化に対しても有利なことを示している。

このような安定な繊維構造は内部に空を持たない為、各取向率で且つ、ゴム補強用繊維として有用な実用特性、例えば、ダイヤ成形による加工工程での強力利用率、耐久性、耐屈曲性

等にすぐれていることを意味する。

処理コードの強力利用率 (対原糸: 初生コード) が高いので原糸強度が若干低いにもかかわらず、処理コード強度は従来糸とはほとんど同様かむしろ高くなるまで回復する。

本発明の (ゴム補強用) 繊維はダイヤコードのほか、アベルト、マイミングベルト、補用ベルト、自動車用ベルト等の各種ベルト類、織物補強ゴムシート、コードワットファブリック等、特に耐強力、寸法安定性、耐久性の特性が有用される用途に用いることができる。

尚、以下の実施例に用いた条件のうち、前記していない特性的定義及び測定法は次の通りである。

#### 1. 引張試験 (強度、伸度、中間伸度)

前記した通り、318-L-1017 の方法で行なつた。中間伸度は、原糸の場合 4.5 g/4 磅力時伸度、生コード及び処理コードの場合は 2.25 g/4 磅力時伸度とした。

なお、荷重伸度自縫より得られる切削強度、

初期引張強度抗度、中間伸度、ターミナルコショウクス等の伸長に伴なうダニールの減少はこれを補正していない。

#### 2. 強力利用率

$$\text{生コード強力利用率} = \frac{\text{処理コード強度}}{\text{原糸強度}} \times 100$$

$$\text{処理コード強力利用率(%)} = \frac{\text{処理コード強度}}{\text{原糸強度}} \times 100$$

#### 3. 热収縮率 (生コード及び処理コード)

処理温度を 160℃とした以外、前記した原糸と同じ方法で測定した。

#### 4. 热処理コード中間伸度 $\Delta E$ (160℃, R)

処理コードを 160℃、60 分間オーブン中で熱処理したのち、荷重伸度曲線を測定し、225 g/4 磅力時伸度を求め、 $\Delta E$  (160℃, R) とした。

#### 5. 0.2 疲労試験 (グッドイヤーマロリー・ファティグ・テスト)

ASTM D865 に準じた。チューブ内圧 5.5 品/100, 回転速度 0.60 rpm, チューブ角度

90°とした。

チューブが破断するまでの時間を求め、同時にテストした標準試料(炭素糸)との破断時間(100)として比を求め、9.7倍効率寿命として示した。

#### 実験例1～7及び比較実験例8～10

固有強度(エイ)1.20、カルボキシル末端基濃度2.0モル/100gのポリエチレンテレフタレートテップをエクストルーダー型成形機で紡糸した。ポリマー温度295°C、口金は孔径0.6mmで孔数は96ホール及び192ホールを用いた。

口金下には前成形ブロックと断熱板を介し、50°Cの加熱筒をとりつけ、穿通気温度を330°Cとした。

紡糸糸は加熱筒を通過したあと、自然吸引式チムニーによつて冷却、固化し、次いで給動ロールにて粗糸を有効したのち、表面温度600～6000°C/分で回転する熱ソンロールに焼きつけたのち巻取つた。

得られた未延伸糸は次いで図1の2段延伸法によつて延伸した。引張速度25.00mm/分以上の未延伸糸は2本合して延伸し、全試料共10000～192211とした。延伸糸は切断速度が11～12秒となるよう延伸倍率を設定した。

この延伸糸は次いで撚糸機で下撚を2方向に49.2/10回、上撚を8方向に4.72/10回かけ生コードとした。

次に生コードをリクター社製コンピュータによつて、レザルシンーカルマリンーラテックス及びエボキシーアイソシアートを主成分とする接着剤糊を付与したのち、160°Cの加熱炉中を完長で60秒間通過させ、引き続き25名の繊維を交互につづ240°Cの加熱炉で120秒通過させて熱処理し、更に糊糊を交互につづ240°C、5.0秒間繊維処理して糊糊コードとした。

表1に未延伸糸特性、表2に延伸条件、表3に延伸糸特性、表4に生コード特性、表5に糊

糊コードの特性及び密接評価結果を示した。比較試料として従来の低速紡糸プロセスで得られた直接紡糸延伸糸を用い、特性を比較し示した。

本発明の10000°C/分以上の引張糸はターミナルセグメント、乾熱収縮率、複屈折、高分子量密度、長周期の値が低く、タタラル方式の粗糸サイズが大きいという繊維特性及び繊維構造特性を示している。又この繊維からなる延伸コードは低収縮、高彈性率で、強力利用率が高く、且つ、耐疲労性がすぐれていることも示している。

表 1 采光傳熱系數

試驗 序 號	轉速 (r/分)	±V	$\Delta n$ ( $\times 10^{-1}$ )	溫度 (度)	強度 (B/s)	傳熱 (W)	備註
(1)	500	0.94	2.2	5510	152	456	比較實驗
(2)	1000	0.94	8.6	4410	168	355	
(3)	1500	0.95	14.0	3650	472	267	
1	2000	0.93	20.4	3050	212	214	實驗
2	2500	0.94	28.6	1302	244	176	
3	3000	0.93	33.6	1195	264	146	
4	3500	0.93	51.2	1054	309	182	
5	4000	0.93	70.3	96.8	321	111	
6	4500	0.93	88.6	87.2	342	99	
7	5000	0.93	97.3	76.1	353	86	
(4)	600	0.92	(28)	因試驗未始而未			比較實驗

表 2 試件條件

試驗 序 號	轉速 (r/分)	0.1 溫度 (度)	延伸比	1.0R 溫度 (度)	延伸比	0.05 溫度 (度)	2.0R 溫度 (度)	延伸比	0.0R 溫度 (度)	總 延伸
(1)	500	90	8.78	110	1.5	200	225	0.97	需補	5.60
(1)	500	•	3.29	•	•	•	•	•	•	4.29
(2)	1000	•	0.93	•	•	•	•	•	•	4.27
(3)	1500	•	2.03	•	•	•	•	•	•	3.64
1	2000	•	2.03	•	•	•	•	•	•	2.96
2	2500	•	1.73	•	•	•	•	•	•	2.92
3	3000	•	1.53	•	•	•	•	•	•	2.23
4	3500	•	1.40	•	•	•	•	•	•	2.04
5	4000	•	1.28	•	•	•	•	•	•	1.86
6	4500	•	1.16	•	•	•	•	•	•	1.69
7	5000	•	1.04	•	•	•	•	•	•	1.51
(4)	600	90	8.79	110	1.69	•	220	0.98	•	5.45

第四章 气象水文特征

試 料 名	熱 傳 導 率 W/m	電 導 度 S/m	強 度 kg/cm <sup>2</sup>	伸 長 率 %	初 燃 引 燃 延 長 度 m	P ー ニ チ ル レ ン ジ ン ス N <sub>2</sub>	中 間 伸 長 率 %	燃 燒 吸 收 能 量 ΔB 180°C (kJ)	ΔB /19 (%)	吸 收 率 △R (×10 <sup>-3</sup> )	結 晶 化 度 X (%)	結 晶 度 D (%)	附 晶 少 量 D (%)	長 期 耐 熱 性 W (%)	非 晶 分子 配 位 度 Y	
(1)	600	1005	236	260	124	119	335	4.6	9.5	10.1	194	50.2	0.934	44	155	0.953
(2)	700	1278	222	6.27	125	92	2.5	4.6	6.2	6.6	177	50.5	0.95	43	156	0.950
(3)	1000	1012	203	892	122	126	202	4.6	8.2	8.7	190	51.2	0.938	46	148	0.939
(4)	1500	1011	865	856	123	116	24	4.6	7.8	8.4	182	52.5	0.940	48	145	0.957
1	2000	1009	840	840	123	119	64	4.6	6.6	21	178	52.2	0.941	49	141	0.959
2	2500	1018	245	830	11.8	118	42	4.6	4.2	4.6	176	52.2	0.945	48	141	0.950
3	3000	1019	634	818	122	122	54	4.5	5.0	6.2	176	52.5	0.943	49	141	0.956
4	3500	1009	208	802	14.1	126	3.6	4.4	4.9	5.8	175	52.8	0.948	47	141	0.957
5	4000	1003	299	7.25	14.9	122	0	4.3	4.7	5.1	175	53.2	0.945	54	141	0.954
6	4500	1015	296	7.82	11.4	118	0	4.5	4.5	4.8	173	52.8	0.948	54	140	0.952
7	5000	1014	580	7.69	11.3	120	0	4.8	4.2	4.5	173	52.8	0.946	56	138	0.956
(4)	600 從 而 來	1010	924	925	126	122	230	6.7	10.2	11.1	192	49.0	0.936	45	134	0.957

故 事 新 二 一 九 九 七

試 料 號	試 運 (cm/分)	溫 度 (°C)	強 力 T (kg)	拉 伸 T/D (g/d)	伸 長 E (%)	中間伸長 ME (%)	第一拉伸強 度/屈服強 度 M <sub>1</sub> (g/d)	物理性質		機械用 量 (%)
								△E 180°C (%)	△E 180°C (%)	
(1)	500	2240	1584	7.07	159	5.6	52.0	20.3	84.9	
(2)	1000	2245	1597	7.05	162	5.8	26.1	16.4	88.4	
(3)	1500	2250	1547	6.88	165	5.7	14.6	14.6	89.4	
1	2000	2262	1552	6.66	157	5.6	12.5	12.5	91.5	
2	2500	2272	1560	6.90	155	5.7	12.0	12.0	92.0	
3	3000	2226	1552	6.68	165	5.5	16.9	12.9	91.8	
4	3500	2206	1472	6.67	153	5.1	7.5	9.2	91.1	
5	4000	2210	1460	6.56	162	5.0	9.4	8.6	90.7	
6	4500	2207	1440	6.52	158	5.0	7.8	8.0	90.5	
7	5000	2204	1426	6.67	156	5.0	7.5	7.7	91.4	
(4)	600 低溫未 拉伸	2266	1490	2.10	138	6.8	31.0	19.9	86.2	

## 表5・熱端コード特性

試料 番	筋速 (m/min)	横度 δ (mm)	張力 T (kg)	強度 T/D (kg/kg)	伸度 E (%)	中間伸度 M <sub>1</sub> (%)	リーマナル セシユラス 強度 (kg/kg)	熱端強 度 △9 180°C (%)	強力利 用率 (%)	UT 張力 比荷重 E <sub>1</sub> (kg) /IV	UT 張力 比荷重 (%)
(1)	600	2370	1545	4.92	15.9	4.6	3.21	7.7	8.28	81	14.9
(2)	1000	2375	1569	4.61	15.2	4.6	3.09	7.0	8.69	110	13.4
(3)	1500	2352	1580	4.59	15.5	4.6	2.57	6.7	8.94	100	13.0
1	2000	2342	1557	4.68	14.8	4.7	2.52	6.2	9.18	609	12.5
2	2500	2351	1514	6.44	15.7	4.6	2.04	5.5	8.94	582	11.5
3	3000	2356	1490	6.38	16.2	4.8	1.86	4.7	8.93	485	10.0
4	3500	2305	1439	4.53	16.4	4.7	1.22	4.0	9.03	640	9.8
5	4000	2315	1459	4.12	14.0	4.8	0.97	3.7	9.01	490	9.2
6	4500	2355	1433	4.14	14.1	4.7	1.32	3.5	9.60	441	8.0
7	5000	2325	1410	6.06	16.5	4.6	0.95	3.4	9.64	580	6.7
(4)	600 従来系	2340	1519	6.49	16.4	4.7	2.88	7.5	8.18	100	14.4

## 実施例6～10及び比較実施例(5)、(6)

固有粘度(IV) 0.70、カルボキシル末端基量 3.5モル/10<sup>3</sup>gのポリエチレンテレフタレートチップをアレファシヤーナルターミナル型熱端系で290°Cで結果した。口金は丸径0.35、孔数200とあつた。口金下に長さ30mmの保護筒を取りつけたところ口金面から10mmの熱端強度は290°Cであつた。熱出水を環状テムニーで冷却したのち、口金下150mmでガイド給油装置で油端を付与したのち、1対のロールに片掛けして速度を3600、4500、5500 mm/minとそれぞれ制御したのちチーズ型高速切取機で切取つた。切取系は3本合糸したら延伸し、延伸糸は更に3本合糸して10000～18000ととした。延伸糸は第3回の方法で行ない、延伸倍率は切断伸度を約1.2倍とするが、それそれより多く1.65、2.45倍に設定した。

次いで実施例1と同様に織糸合糸して生コードとしたのち、被覆剤付ふ及びヒートセッティングして熱端コードとした。表6、7、8、9にそれ

それ未延伸糸、延伸糸、生コード、処理コード特性を示したもの。

比較として熱端粘度0.59、0.71、1.21のポリエチレンテレフタレートチップを用い、従来プロセスで作製したそれぞれの特性を示した。従来糸とは熱端構造特性が異なり、ダイヤコードの高弾性率、耐破壊率性、耐食性もすぐれていることが示されている。

## 四 未述佛乘位

序 号	转速 r/min	IV 数	转 速 n (r/s)	扭 矩 T (kg)	扭 矩 T/G (kg/s)	扭 矩 T/G (kg)	扭 矩 T/G (kg)	扭 矩 T/G (kg)	扭 矩 T/G (kg)
6	5500	0.68	210	0.718	2.68	112	50	3.78	1.12
9	4500	0.68	170	0.718	3.47	81	81	3.47	2.70
10	5500	0.68	160	0.608	3.60	60	113	3.60	2.70
(4)	优速壳-1	0.92	-	-	-	-	(28)	比较壳	壳
(5)	优-2	0.68	-	-	-	-	(1.8)	-	4
(6)	优-3	0.95	-	-	-	-	(0.6)	-	4

(1)直標能系延伸プロセスから共延伸品をサンプリングして測定

大 2 原 作 本 様

試験 番号	種別 組成 (%)	適度 D	適度 S	過度 T/D	過度 S	初期引 張強度 kg/cm <sup>2</sup>	中間伸 長率	引張強 度kg/cm <sup>2</sup>	初期強 度kg/cm <sup>2</sup>	△D/ IV	初期引 張強度 kg/cm <sup>2</sup>	初期強 度kg/cm <sup>2</sup>	強度比 率	強度比 率	強度比 率	強度比 率	強度比 率	強度比 率
		D	S	T/D	S	kg/cm <sup>2</sup>	%	kg/cm <sup>2</sup>	kg/cm <sup>2</sup>	(%)	kg/cm <sup>2</sup>	kg/cm <sup>2</sup>	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	
8	3500	1054	218	693	9.0	106	8.0	46	87	6.4	104	8.62	0.950	52	188	0.902		
9	4500	1019	690	673	11.2	104	9.5	135	50	4.4	105	5.69	0.952	54	187	0.905		
10	5500	1003	646	644	11.2	113	9.8	20	22	3.2	124	8.60	0.954	54	187	0.909		
(1)	4500-1	1010	854	623	12.6	123	4.7	280	10.2	1.41	102	4.94	0.956	48	104	0.947		
(2)	4500-2	1031	854	666	12.4	120	5.0	317	6.3	6.1	107	5.43	0.958	46	104	0.949		
(3)	4500-3	1010	272	271	12.6	130	5.5	329	6.8	2.1	102	5.40	0.946	49	140	0.904		

表 8 生コード特性

系	軸速	強度 D (kg)	張力 T (kg)	強度 T/D (kg/kg)	伸度 E (%)	中間伸度 ME (%)	ダーミナル セラミクス M <sub>0</sub> (kg/kg)	乾燥収縮率 E <sub>0</sub> (100 ℃, %)/ E <sub>1</sub> (%)	乾燥収縮率 100℃ (%)	張力利用 率 (%)
8	3500 (kg/min)	2300	1283	5.63	16.4	6.0	127	21	893	
9	4500	2240	1283	5.60	15.7	6.0	142	34	825	
10	5500	2152	1176	5.19	14.8	5.6	66	43	909	
(4)	従来系-1	2268	1610	7.10	15.8	5.8	31.0	198	842	
(5)	α-2	2268	1487	6.96	16.1	5.9	30.6	138	871	
(6)	α-3	2226	1366	6.88	15.2	5.7	35.9	69	889	

表 9 烘 烘 コード 特 性

系	軸速	強度 D (kg)	張力 T (kg)	強度 T/D (kg/kg)	伸度 E (%)	中間伸度 ME (%)	ダーミナル セラミクス M <sub>0</sub> (kg/kg)	乾燥収縮率 E <sub>0</sub> (100 ℃, %)/ E <sub>1</sub> (%)	張力利用 率 (%)	OT強度比 寿命
8	3500 (kg/min)	2345	1279	5.45	15.5	6.1	142	29	126	881
9	4500	2287	1282	5.59	12.6	4.6	15.1	2.7	110	825
10	5500	2301	1274	5.10	15.1	4.8	12.5	2.8	110	909
(4)	従来系-1	2340	1309	6.46	16.4	6.7	12.0	7.6	144	828
(5)	α-2	2296	1332	6.00	15.6	4.8	33.8	5.0	15.4	780
(6)	α-3	2361	1203	5.10	10.6	4.6	33.0	2.4	131	72.2

## 比較例1

実施例1においてロッカ下に取りつけた加熱器を複数回に加熱することなく結果を得た。ロッカ下10cm及び30cmの位置における延伸率は200%及び190%であった。この時耐熱性は極めて悪く、2000°C/分以上の熱処理速度では未切れが顕現し、正常な引張りはできなかつた。高2000°C/分で引取つた未延伸未焼成筋は $3.52 \times 10^{-3}$ と高かつた。

又、同時に加熱器を設置して結果を得たところ1000°C/分の熱速でも未切れが顕著に起つた。

## 比較例2

実施例1に於て、ポリマー温度を315°Cにアップし、且つロッカ下に取りつけた加熱器温度を580°Cに上げて、引張速度5000°C/分で結果を得たところ、破断引張 $2.8 \times 10^{-3}$ の未延伸筋が得られた。

但し、固有粘度( $\eta_{sp}$ )が0.06に低下していいた。この実施例1と同様の方法で410倍に延

伸したところ、強度309g/cm、伸度1.6%の延伸筋が得られた。しかしこの延伸筋はルーミナルモザイクスが20.8g/cm、△S/EVが4であった。又、この繊維を用いて実施例1と同じ方法で処理した焼成コードのエロ(100°C、RJ)は1.55であり、RJ疲労寿命は比較試験料(本例)の1.20倍であり、若干改良されたにすぎなかつた。

## 実施例11及び比較試験例11

実施例1における試験点11及び比較試験点11の延伸率を用い、下燃数を2.0エ/1.0cm、上燃数を2.0エ/1.0cmとして焼成コードとなし、実施例を同様にして焼成コードとし、それぞれ試験点11及び比較試験例11とした。

焼成コードの特性、燃耗を比較評価したところ表10の結果を得た。試験点11は燃耗数でも高燃数の比較試験料(本例)よりもすぐれた耐張強度を保持していた。

一方、燃耗数化することにより高弹性、低取縮性は一層向上した。本例の試験の燃耗型は著

しく低下した。

試験 番 号	燃 費 (L/100km)	燃 度 (G)	強 力 (kg)	強 度 (kg/d)	伸 度 (%)	中 間 伸 度 (%)	タ ミ ナル モ ジ ュ ラ ス (kg/d)	耗 材 (%)	被 利 用 率 (%)	出 力 比 率 (%)
4	上 49 下 49	2305	14.59	635	164	47	122	4.0	91.4	640
65	上 29 下 49	2343	15.19	649	164	47	240	7.5	82.5	100
11	上 20 下 20	2270	14.62	732	152	44	104	2.9	94.5	160
7	上 20 下 20	2178	16.88	741	154	44	273	6.5	84.2	22

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は、ポリエチレンタレフタレート樹脂を極々の力学条件で製造したときの荷重-伸度曲線を示す。

第2図～第6図は本発明の工場図を示す。

14：給油装置

15：過熱蒸気装置

16：給出手泵

17：未延伸糸

17'：延伸糸

1：未延伸糸ドーム

2：ガイド

3：強力制御装置

4：引取ローラ

4'：第1フィードローラ

5：第2フィードローラ

6、6'：第1ドローローラ

7：熱板

8：第2ドローローラ

9：強力調整ローラ

10：過取装置

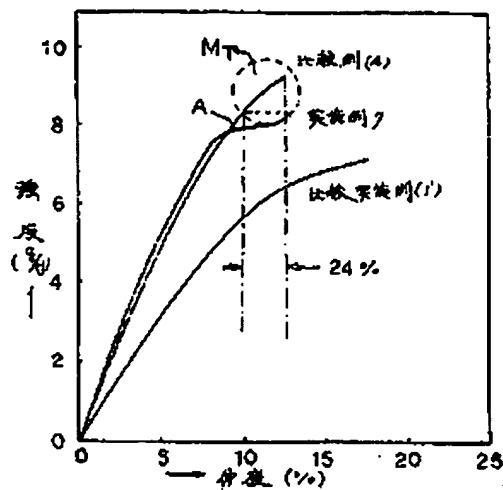
11：口金

12：加熱筒

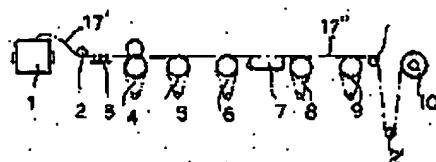
13：冷却装置

特許出願人 東レ株式会社

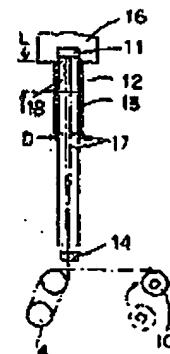
第1図



第3図



第2図



## 手 続 申 願

昭和 59 年 7 月 30 日

特許庁長官 申 願

## 特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

昭和 56 年特許願第 55290 号 (特開 昭 57-154410 号, 昭和 57 年 9 月 24 日 発行 公開特許公報 59-1545 号掲載) については特許法第 17 条の 2 の規定による補正があつたので下記のとおり掲載する。 3 (5)

Int. C1.	識別記号	庁内整理番号
D112 8/02		6791-41

## 1. 事件の表示

昭和 56 年特許願第 55290 号

## 2. 装置の名称

ガリエッテンテレフタレート系装置及びその製法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
 会 所 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番地  
 名 称 株式会社  
 代表取締役 伊藤昌一

## 4. 補正命令の三行

削除

## 5. 補正により増加する説明の数 0

## 6. 補正の対象

明細書中「説明の詳細な説明」のほかおよび「図面」

## ① 明細書中第 4 頁 5 行

「機械学会誌」を「機械学会会誌」と補正する。

## ② 明細書中第 8 頁 11 ~ 14 行

「常に 100% 以上 …… 増加しない。」を「すなわち上記切削のすべての特性を同時に満足するガリエッテンテレフタレート系装置が得られない。」と補正する。

## ③ 明細書中第 19 頁 6 行

「(180)」を削除する。

## ④ 明細書中第 21 頁 6 行

$$D = \frac{k}{\beta \cos \theta} \quad k = \frac{k}{\beta \cos \theta}$$

と補正する。

## ⑤ 明細書中第 19 頁 10 行

「最大導波長 (= 1.54184)」を「入射波長 (= 1.54184)」と補正する。

## ⑥ 明細書中第 20 頁 4 行

「= 400 nm」を「= 400 nm」および「波長」と補正する。

## ⑦ 明細書中第 21 頁 8 行

「あげること」を「下げる」と補正する。

## ⑧ 明細書中第 21 頁 13 ~ 14 行

「80 (160)°, R 1°」を「△8/1°」と補正する。

## ⑨ 明細書中第 22 頁 2 行

「指向」を「指向」と補正する。

## ⑩ 明細書中第 24 頁 4 行

「本説明の範囲コード」を「本発明のガリエッテンテレフタレート系装置からなる範囲コード」と補正する。

## ⑪ 明細書中第 24 頁 6 ~ 9 行

「絞り出し、後効」を「絞り出し変効」と補正する。

## ⑫ 明細書中第 24 頁 12 行

「試験チューブ」を「本発明のガリエッテンテレフタレート系装置からなるチューブ」と補正する。

## ⑬ 明細書中第 25 頁 9 行

「コートアラブリフタ」を「コートアラブリフタ」(アラブリフタ)と補正する。

## ⑭ 明細書中第 25 頁 15 行

「伸度中間伸度」を「伸度および中間伸度」と補正する。

明細書中第 2 頁 1 行

「図 1-」を「第 3 図」と補正する。

明細書中第 2 頁 9 行

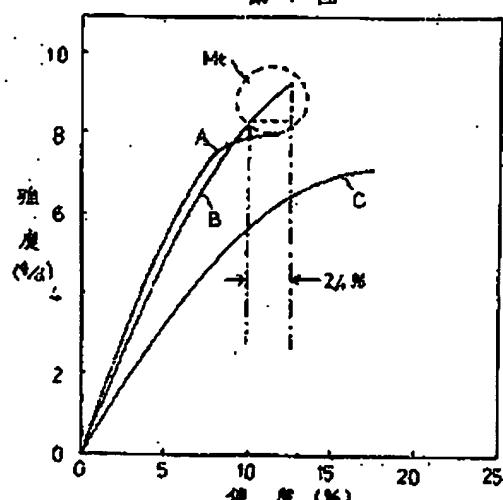
「492 / 10 口、」を「492 / 10 口かけ、これを 2 本合わせて」と補正する。

明細書中第 2 頁の 3 行目と 4 行目の間に次文を挿入する。

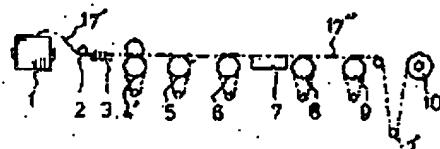
「また実施例 7 の延伸率図、比較例 10 の延伸率図および比較例 11 の延伸率図の測量-伸度取扱を第 1 図に示した。」

図面中「第 1 図」、「第 3 図」、「第 4 図」および「第 5 図」を別紙のとおり補正する。

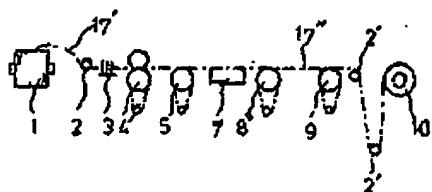
第 1 図



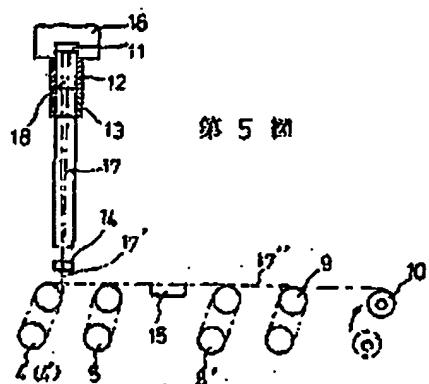
第 3 図



第 4 図



第 5 図



「伸度中間伸度」を「伸度かより中間伸度」と補正する。

明細書中第 26 頁 1 行

「図 1」を「第 3 図」と補正する。

明細書中第 26 頁 9 行

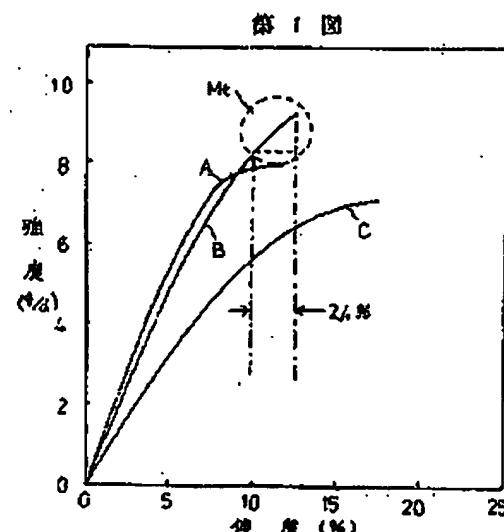
「492 / 10 口、」を「492 / 10 のかけ、これを 2 本合わせて」と補正する。

明細書中第 29 頁の 3 行目と 4 行目の間に次文を挿入する。

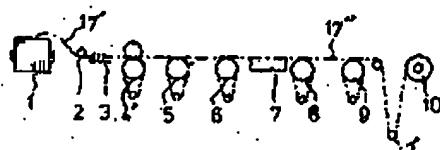
「また実施例 7 の延伸率図、比較例 10 の延伸率図および比較例 11 の延伸率図の測定伸度を第 1 図に示した。」

明細書中第 29 頁の 3 行目と 4 行目の間に次文を挿入する。

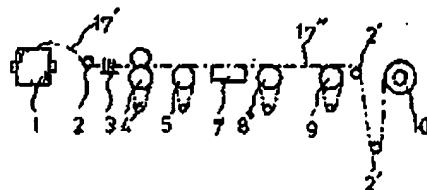
「図面中「第 1 図」、「第 3 図」、「第 4 図」および「第 5 図」を別紙のとおり補正する。」



第 3 図



第 4 図



第 5 図

